



TITLE:

網状高分子の化学

AUTHOR(S):

古川, 淳二

CITATION:

古川, 淳二. 網状高分子の化学. 京都大学化学研究所報告 1950, 21: 12-21

ISSUE DATE:

1950-06-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/74117>

RIGHT:

2. 網状高分子の化学

古 川 淳 二

Chemistry of High Polymers with Net Work Structure.

Junji Furukawa.

Folry's theory on the molecular weight distribution of three dimensional polymers is reviewed and its relationship with vulcanization of rubber is discussed.

The elasticity of rubber is recently described by many workers. After Flory's theory, the elasticity is proportional to $\alpha - 1/\alpha^2$ where α is elongation ratio, and number of cross-linkages ν , while Kubo states that the elasticity is proportional to $\nu^{1/3}$, but Flory's opinion is more reasonable.

The tensile strength of vulcanized rubber decreases linearly with reciprocal molecular weight of original rubber, because of the network defect due to terminal chain. The vulcanization lowers the concentration of terminal chain, but on the other hand has negative effect on account of its hindrance of crystallization on stretching. The theoretical equation for the tensile strength is proposed, by which the maximum tensile strength is explained.

The author discussed the reinforcing effect of filler, i.e. filler fixes rubber on its surface and acts as cross-linkage on stretching. The theoretical equation is introduced by author.

Finally, the elastic property of plasticized polyvinyl-chloride is discussed. It is explained as visco-elasticity. Logarithm of elasticity decreases with plasticizer.

コロイド化学の一分野として高分子化学は近時発達をとげた。この高分子といふのは単に分子量が高いというだけでなく鎖状の細長い重合体であつて高分子の種々の特性はこの細長く、しかもフレキシブルな分子である事に起因し綿、絹その他の構造物を見る時、我々は造化の神の周到な心くばりに感嘆するものである。而して現在は合成樹脂、合成繊維に人工的にもこの構造を採用してゐるのである。然るにこの鎖状分子が架橋 (Cross link) して網状構造をとると、更に強固な構造となり耐寒、耐水、耐油性を表はすもので、この構造の有用性を近代の高分子化学が見逃すはずはなかつたのである。網状構造は加硫ゴムによりその構造と特性の関係を確認せられたのであるが廣い意味では天然繊維、合成樹脂にもこの構造が存在し、又古くよりガラスの構造として考えるものもあり、これらの方面にも理論的な研究が望ましい。

I. 網状構造の発生

これには次の3つの場合が考えられる。第1は重合の際多反応性のため分岐をつくり、こ

れが他の重合体と架橋する場合であつてパークライトCの生成がこれに当り又合成ゴムの製造の際の不溶物の生成もこれである。第2は重合体が重合又は加硫して架橋する場合でゴムの硫黄による加硫はこの典型的な場合である。まづ第1の場合を考えてみるが Carothers¹⁾は単量体の官能基の数 (Functionality) f と網状ゲル化の関係を提案した。即ち最初存在するモノマーの数を N_0 としこれが縮合して N になるとすると数平均重合度 P_n は N_0/N である。又官能基の総数は最初 $N_0 f$ で、分子1つ結合する毎に2ヶの官能基が反応し、分子数が N_0 より N になると官能基の反応数は $2(N_0 - N)$ である。故に官能基の反応率 x は次の(1)式、重合度 P_n は(2)式となる。

$$x = 2(N_0 - N)/N_0 f = 2/f - 2(N/N_0)f = 2/f - 2/P_n \quad (1)$$

$$P_n = 1/(1 - fx/2) \quad (2)$$

これより P_n が ∞ になる反応率 x_∞ は(3)式となる。

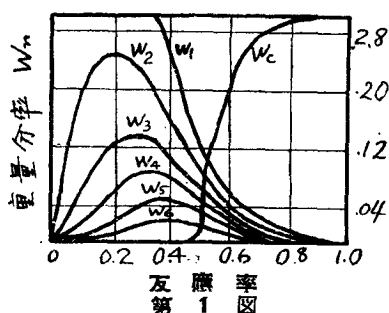
$$x_\infty = 2/f \quad (3)$$

即ち $f=2$ なら x_∞ は1即ち100% 反応で P_n が ∞ となり $f=3$ なら x_∞ は $2/3$, $f=4$ なら x_∞ は $1/2$ となる。この点はゲル化点と考えられるが実際は重量平均分子量を考えねばならぬ。これには重量分配函数を求める必要がある。 $f=2$ の場合は P なる重合度のものが生成するには $P-1$ 回だけ結合が起り、両端2つが結合しない事が必要である。反応率を x とすると結合の確率は x , 結合しない確率は $(1-x)$ に当るから P 重合体の出来る確率は $x^{p-1}(1-x)^2$ に比例する。このとき出来る重合体の Configuration を考えて重量分配函数 W_p は次の通りとなる。²⁾

$$W_p = p x^{p-1} (1-x)^2 \quad (4)$$

次に $f=3$ のときを考える。このときは P なる重合度のものは $p-1$ 結合よりなり、反応しない端は $p+2$ である。Configuration の数は計算が厄介であるがこれを考えて W_p は次の通りになる。³⁾

$$W_p = \frac{3 \cdot (2p!)}{(p-1)! (p+2)!} x^{p-1} (1-x)^{p+2} \quad (5)$$



この式は第1図の如くなるがこれによるとモノマーは勿論 $x=1$ で最大であるがダイマーは $x=0.2$ で最大となり $x=0.5$ でゲル化が始る。重量平均重合度 \bar{P}_w は次の通りとなる。

$$\bar{P}_w = \sum_1^\infty P_n W_p / \sum_1^\infty W_p = (1+x) / \{1 - (f-1)x\} \quad (6)$$

$$x(\bar{P}_w \rightarrow \infty) = 1/(f-1) \quad (7)$$

$f=3$ のときゲル化点は $x=1/2$ であり \bar{P}_n よりは $2/3$ である。即ち $x=1/2$ でゲル化が始まるがこのとき $\bar{P}_n=4$ であつて即ちモノマーの $1/4$ は未反応のまゝである。

第2の場合即ちゴムの加硫の場合も同様の式になる。最初 N_0 モルゴム分子がありこれに S モル架橋が起つたとするとゴム分子の数は $N_0 - S$ モル箇となる。最初の重合度を P_{n0} 反応後の重合度を P_n とすると次の通りとなる。

$$\frac{N_0 P_{n0}}{N_0 - S} = P_n \quad (8)$$

又は
$$P_n / P_{n0} = 1 / (1 - S / P_{n0}) \quad (8')$$

$S = P_{n0}$ で P_n は ∞ となる。

II. 網状構造物の特性

A. ゴム状弾性

鎖状高分子は融点以上では熱運動し粘りが変形せしめると分子相互が動き可塑性流動を起す。これに網目が出来ると網目間の鎖は鎖の長さが許す範囲で熱運動しているがこれを引伸すと網目間の距離は伸び逆に鎖の熱運動のため復元力を生ずる。分子が鎖の長さを越えて変形出来ぬから可塑性変形はないわけである。さて復元力或は張力 K は自由エネルギー G の長さ l による変化によるが

$$K = (\partial G / \partial l)_T = (\partial U / \partial l)_T - T(\partial S / \partial l)_T \quad (9)$$

これは内部エネルギー U の変化とエントロピー S の変化に分けられる。理想ゴム状弾性は後者によるものである。 $(\partial S / \partial l)_T$ は最初 Meyer, Kuhn らにより計算されたが更にこれに網目の考えを入れて Flory, Treloar, 久保らにより計算されてゐる。今長さ a の分子の一端が固定されていて他端の位置を見るとこれは分子が熱運動で動いているため他端は $0 \sim a$ の間にくる。

今その位置を (x, y, z) としその位置の微小容積 $dx dy dz$ にある確率 $p(x, y, z) dx dy dz$ を考えると

$$p(x, y, z) dx dy dz = (\beta^3 / \pi^{3/2}) e^{-\beta^2(x^2 + y^2 + z^2)/a^2} dx dy dz \quad (10)$$

ここに β は $c-c$ 間の長さ l_c , 分子が Z 結合よりなり、原子角 θ として自由回転可能とすると

$$\beta = (2/3) l_c^2 Z (1 + \cos \theta) / (1 - \cos \theta) \quad (11)$$

今ゴムを x 軸方向に α 倍引伸すとすべての分子が α 倍だけ引き伸ばされると考え、且引伸しにより密度が変らない事より y 軸, z 軸で $1/\alpha$ 倍だけ収縮すると考えられる、すると(10)式にあつた分子端の確率は次の如くなる。

$$p'(x, y, z) dx dy dz = (\beta^3 / \pi^{3/2}) e^{-\beta^2(x^2 \alpha^2 + y^2 / \alpha^2 + z^2 / \alpha^2)} dx dy dz \quad (12)$$

故にエントロピーの差 ΔS は全分子数を N とすると

$$\Delta S = S' - S = -1/2 N k (a^2 + 2/a - 3) \quad (13)$$

これより張力 K は

$$K = T \partial \Delta S / \partial a = N k T (a - 1/a^2) \quad (14)$$

又初弾性率 E_0 は

$$E_0 = (\partial F / \partial a)_{a=1} = 3 N k T \quad (15)$$

これは最初 Kuhn が考えたときは網目を考えていなかったたのであるが網目のある場合は網目間の分子鎖を考え一端の網目に対する他端の網目の位置を考えれば上と同一取扱いになる。たゞ分子数 N はこのときは網目間の鎖の数となる。Flory は一つの網目から4本の鎖が出てるときを考えそれに隣接する4つの網目を四面体の頂点に置きこの四面体の中心と四面体内の網目の距離に前述の計算を行い同一の結果を得た。以上は一つの網目に対してその隣接する他端の網目の位置の確率を求めたもので云いかえると網目間の距離の変化によるエントロピー変化の問題である。この網目間の距離は自然状態にて網目間分子長よりも小さく即ち分子は自然状態にてちぢんでいて、これを引伸すとこのちぢんだ分子が少し伸びエントロピーが減少する。先の計算と同じ意味であるが久保氏の計算は判り易い。即ち今1本の鎖が自然状態で ξ_0 なるちぢみをしているとそのエントロピー S_0 は

$$S_0 = -\frac{3}{2} k \beta \xi_0^2 + \text{const} \quad (16)$$

である。 N 個の鎖ではその N 倍となりこれを x, y, z 方向の成分に分けて考えると

$$S_{0x} = S_{0y} = S_{0z} = -1/2 N k \beta \xi_0^2 + \text{const}$$

今 x 方向に a 倍伸び、 y, z 方向にそれぞれ $1/\sqrt{a}$ に収縮すると

$$S_x = -1/2 k N \beta \xi_0^2 a^2, S_y = S_z = -1/2 k N \beta \xi_0^2 / a + \text{const}$$

故に全体では

$$S = S_x + S_y + S_z = -1/2 N k \beta \xi_0^2 (a^2 + 2/a) + \text{const} \quad (17)$$

伸張によるエントロピー減少 ΔS は

$$\Delta S = -1/2 N k \beta \xi_0^2 (a^2 + 2/a - 3) \quad (18)$$

となり同一結果となる。但し久保氏はこの ξ_0 が加硫により影響をうけるとしている。即ち網目間の距離は $a\xi_0$ であるからこれにより占める体積は $(a\xi_0)^3$ でこれが N 箇で总体積 V となつてゐるとき網目数が b 倍になると長さは a/b 、数は Nb となる。後者のちぢみを ξ_0' とし加硫が進んでも V が変らぬとすると

$$V = (a\xi_0)^3 N = \left(\frac{a}{b} \xi_0'\right)^3 Nb \quad (18)$$

これより

$$\xi_0' = \xi_0 b^{2/3} \quad (20)$$

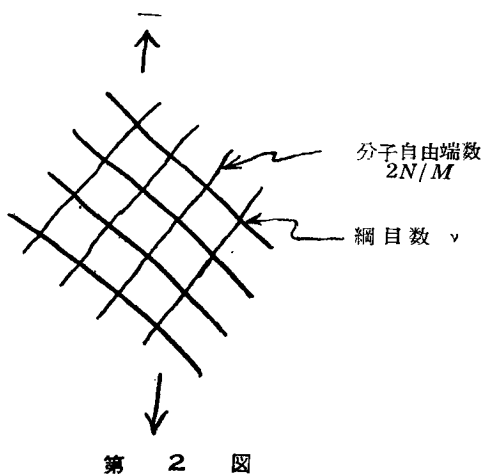
ξ_0 は $b^{2/3}$ に比例して大きくなり即ち自然状態でもゴムが少しく伸びる事になる。故に(18)式の $4S$ は

$$4S = -12 \cdot N \cdot k \beta b^{4/3} \xi_0^2 \quad (21)$$

即ち加硫が b 倍となると弾性率は $b^{4/3}$ 倍となる(久保氏は N が Nb になる事を考えずその代り各鎖のちぢみの方が $b^{4/3}$ 倍になるとしていられる)。反対に Flory らの考えでは $4S$ は b 倍になるだけである。どちらが正しいのであろうか。

$$4S = -1/2 N b k \beta \xi_0^2 \quad (22)$$

実際 Bardwell⁷⁾ の実験によると E は b に比例する様で久保氏の式にはならぬ様である。これは鎖が静止しているのではなく熱運動にて互に位置を交換し合つて居り、従つて(19)式の V を1本の鎖の占める立方体の和とするのはおかしい。これらの体積は相互にからみ合い共有し合つて居るはずである。たゞ加硫が余り進めば隣の鎖が障害になり鎖のもつ体積に制限をうけ ξ_0 に変化する事があろうがこれは(19)式の如き簡単な計算ではすむまいと思われる。尚 Kuhn によると鎖自体の体積を考えるとエントロピー従つて E が2.5倍になるが Bardwell はこの方が実験によく合う事を示した。



以上の弾性の式ではすべての鎖が一様に伸張をうける事に基いているが実際のゴムは有限の長さの分子を加硫して網をつくるので元の分子の端は加硫後網の端をなして居り、この網の端の鎖は一端が自由なため伸びに際して緊張をうけぬ。そのため弾性はそれだけ少い。Flory⁵⁾ によると元の未加硫ゴムの数平均分子量を M とすると $1/M$ はそのモル数、 N/M (N はアボガドロ数) はその数であり、両端を考えると加硫後網端となる鎖数は $2N/M$ である。

今加硫後鎖の総数を ν とすると有効な鎖を考えて弾性は次の如くなる。

$$E = kT(\nu - 2N/M) \quad (23)$$

この式によると E と $1/M$ は直線関係を興へ、元の未加硫ゴムの分子量が大きい程 E は少しづつ大きくなる事になるが実験とよく合う。同様に元の分子に枝がたくさんあるとそこが無効な鎖となるわけで分枝度を γ とすると(直鎖なら $\gamma=2$) 次の如くなるであろう。⁸⁾

$$E = kT(\nu - \gamma N/M) \quad (24)$$

B. 膨 潤

加硫ゴムは溶剤に溶解せず膨潤するが筆者は膨潤圧 p が次式の実験式に合う事より⁹⁾ 滲透圧と網目による膨潤抵抗 p_0 よりなると考えた。

$$p = \frac{RT}{m(V - V_0)} - p_0 \quad (25)$$

ここに V_0 は非膨潤ゴム、 V は膨潤せるゴム容積、 m は網目間分子量である。しかしこの考え方は既に Flory により考えられ理論式も導かれている事が判つた。¹⁰⁾ 即ち膨潤による微分自由エネルギー増加 $\Delta \bar{G}$ は正確には次の通りとなる。

$$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{G}_{osm} + \Delta \bar{G}_{elast} = RT \{ \ln(1 - v_2) + v_2 + \mu v_2^2 \} + RT \rho V_1 v_2^{1/3} / M_c \quad (26)$$

左辺の第1項は Flory-Huggins の滲透圧による式で v_2 はポリマーの濃度、 μ はポリマー溶剤間の引力による係数である。第2項は(14)式のゴム状弾性の式を3次元方向の膨脹として求めると得られる。

これより $\Delta \bar{G} = 0$ とすると平衡膨潤に於ける膨潤量 $1/v_2$ が判り、又逆に $1/v_2$ が実験で求めらると網目間分子量 M_c が判る。

$$1/v_2 \cong [2\rho V_1 / M_c (1 - 2\mu)]^{-5/3} (1 - 2M_c / M) \quad (27)$$

$$M_c \cong 2\rho V_1 / v_1^{5/3} (1 - 2\mu) \quad (28)$$

又(23)式の弾性式と対比して次式の如く E と膨潤比の逆数 v_2 の $5/3$ 乗と比例するわけである。

$$E \cong RT(1 - 2\mu)v_2^{5/3} / 2V_1 \quad (28)$$

この式は網目の度合を知る重要な式である。

C. 網状重合体の強度

強度の問題は重要であるが弾性より一層複雑である。加硫ゴムが伸張に際して結晶化する事は明かでX線的に見ても80%近くまで結晶している事がある。この結晶化が切断強度を高めるものであつて結晶化が起らなければ網は短い鎖より緊張し他の長い鎖が十分伸びない中に切れはじめる。例えば加硫ゴムを溶剤で膨潤せしめると著しく弱くなる。¹¹⁾ 引伸の際の結晶化が長さ不揃いの鎖を互に膠着させ全鎖に力がかかる様にするのであるが網の中の鎖の中未加硫ゴムの分子の端であつた所は引伸しるとき緊張せず結晶化せぬから弾性るときと同様に強度を弱める。⁵⁾ Flory は次の式を呈出しブチルゴムの加硫実験で適合する事を示した。

$$\tau = K(1 - 2M_c/M - b) \quad (30)$$

τ は強度、 M_c は網目間の鎖の分子量、 M は加硫前の分子量、 K , b は恒数である。この式では強度は加硫前の分子量が大きい程大きく τ と $1/M$ は直線関係をなすわけで天然ゴム

でも実験とよく合う事を知つた。¹²⁾ M に対してはよく合致するが次に加硫度を変えて M_0 に対する変化を見ると式では加硫がすすみ M_0 が小さくなる程強度は漸近的に上るはずであるが実際は工業的にも知られている様に最適加硫点があつてそれを越すと強度は下るのである。この理由として加硫中にゴムの熱分解が起ると考えるものがあるがその様な事がなくても最適加硫点即ち最適の網目濃度が存在する事が判つた。¹³⁾ 筆者らの考えによると網目に參與している部分のイソプレンは結晶化に際しそこが結晶系が異り又は歪みのため十分結晶せず強度を弱める。即ち網目は分子の端の無効な鎖の濃度を低めるが同時に“結晶の孔”となるわけである。今1つの網目で α 個のイソプレンが結晶不能となるとすると ν 個の網目のあるときは強度は τ 次の通りとなる。 M_0 はイソプレン

$$\tau = K \left[\frac{N}{M_0} \left(1 - \frac{2N}{\nu M} \right) - \alpha \nu \right] \quad (31)$$

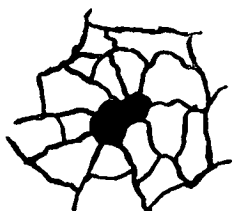
の分子量, N はアボガドロ数, K はイソプレン1個が結晶したことによる強度である。右辺の第1, 第2項は Flory の式と同内容である。この式は ν に対して極大点をもち $\partial \tau / \partial \nu = 0$ より

$$\nu_{max} = N \sqrt{\frac{2}{M M_0 \alpha}} \quad (32)$$

$$\tau_{max} = K \frac{N}{M_0} \left\{ 1 - 2 \sqrt{\frac{2 \alpha M_0}{M}} \right\} \quad (33)$$

となり $1/M$ に対して ν_{max} は比例, τ_{max} は直線関係を示すわけで実験とよく合う。 α は大体10となつたがこれは網目1個が周りのイソプレン10個を結晶不能にする事になりこの値は網目附近の化学構造とも関係があると思われる。即ち架橋が $C-S-C$ のチオエーテル結合であれば α は大きすぎる様であるがトリチオエーテル, ポリチオエーテルであれば結晶不能になるイソプレンの数はかなり大きいであらう。¹⁴⁾ 神原周氏は加硫ゴムを過酸化水素-硫酸で酸化されチオ・デ- γ -ヴァレロラクトンの結晶を得られたが最近ではトリチオエーテル結合を考へていられる様である。¹⁵⁾ 次に ν_{max} は計算ではイソプレンにして2%位であるが架橋硫黄よりは0.2%位となりイソプレン約10個で1つの網目を作っている事になる様である。

III. 充填剤による網状構造



第 3 図

充填剤は加硫ゴムの弾性, 硬度, 強度を高めるがこの作用について筆者らはゴム分子が充填剤粒子表面に吸着し固定され伸張に際し網目の役目をするとして次の式を出し実験と一致する事を知つた。即ち粒子の比表面積を S としゴムに対する添加容量割合を X とすると全表面積は SX となり, これにゴム分子が固定する場合, ゴム分子1個固定するに要する接着点の面積を u とす

ると SX/α が有効接点のモル数となりこれだけ網目が増える。故に

$$E = kT \left(\nu - \frac{2N}{\nu M} + \frac{SX}{\alpha} \right) = E_0 + kTSX/\alpha \quad (34)$$

この式では弾性増加 $E - E_0$ が X, S に比例する。Cohan¹⁷⁾ はこれに反し加硫ゴム—充填剤系を水、油—コロイド系と同様に考え、Einstein の粘度式と同形の式が当てはまると

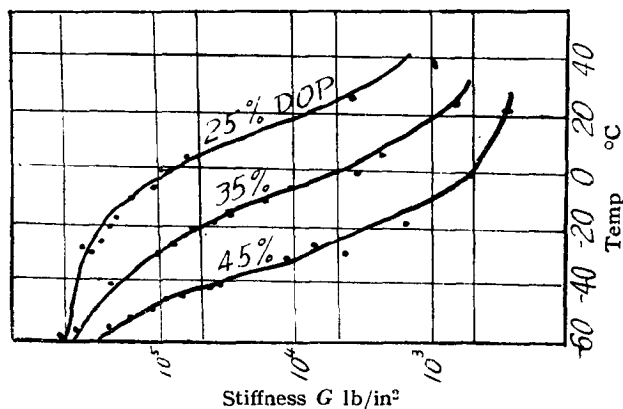
$$E = E_0(1 + 2.5c + 14.1c^2) \quad (35)$$

している。c は充填剤の濃度で、この場合は E は充填剤の大きさに関係なくその充填量に比例して大きくなる。しかし Cohan の実験は強度最高のところで比較して居り、この点は前述の如く ν_{max} が一定であるからこれを化学的及び充填剤による網目の和とすると当然 ν が一定で従つて E が一定になるわけである。

IV. 可塑化ポリ塩化ビニルの弾性¹⁸⁾

最後に最近問題になつている可塑化ポリ塩化ビニルの弾性について述べたい。これは加硫ゴムと類似の点もあり異つた点もある。加硫ゴムより弾性率が高いが最も大きい特長は弾性の温度係数が非常に大きく冬期は剛直化して欠点となつている。第4図はポリ塩化ビニルにフタル酸ジオクチルを加えたもの

のである。ゴムと同様に網状¹⁹⁾ 体と考えているものは Alfrey であり彼は可塑化ポリ塩化ビニルが使用温度で一部微結晶を生じこれが鎖状分子を連絡し網目をつくると考えている。微結晶の存在は複屈折や X線図より確められている。可塑剤を加えても微結晶の結晶系は変らない。弾性は網目

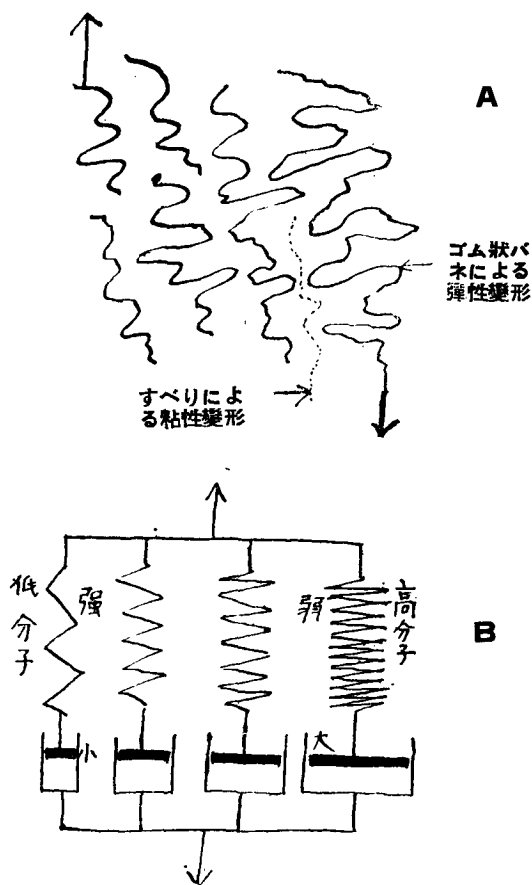


第 4 図

に相当する微結晶の量に比例するわけである。即ち高分子では融点がシャープでなく拡がりその各温度では結晶量に各々の平衡値がある。Flory²⁰⁾ は温度と結晶量の間の平衡を計算して居るので筆者は検討してみている。

これは結晶量、温度関係図が逆 S 形となり第 4 図のポリ塩化ビニルの弾性率の対数の図と一應類似しているが実験結果と理論値との比較が困難なので充分比較していないが次の弾性体と考える方が合理的の様に思われる。

一般に高分子を変形すると弾性歪、粘弾性歪、最後にニュートン流れをするがこの割合は



第 5 図

変形速度又はストレスの大きさ、温度、可塑剤により変る。ポリ塩化ビニルは常温、使用条件で丁度この弾性乃至粘弾性の部分にあると考える事も出来る。第5図Aの如き屈曲しからみあつた高分子は互にすべりを起しつつ同時に引伸され maxwell のピストンとバネの直列モデルを多数有する Kuhn のモデル (第5図B) による流れをしていると考えられる。このときは Kuhn によると剛性率 G は時間 t により変り

$$G = G_1 e^{-t/\lambda_1} + G_2 e^{-t/\lambda_2} + \dots + G_k e^{-t/k} = \sum_i G_i e^{-t/\lambda_i} \quad (36)$$

となる。 λ_i は各モデルの緩和時間でこれが低温になると著しく大となり今まで $e^{-t/\lambda}$ が小さくてきかなかつた低分子のバネもきいて来て G は上る。凍結点ではすべてバネが作用し G は瞬間弾性率を與へる、可塑剤は λ の非常に小さいものでこれを加へると G

は減少する事は明らかである。(36)式の計算は数学的に不可能であるので次の様な便法を考へてみた。即ち高分子 (1) - 可塑剤系 (2) の平均弾性率 (12) もやはり同一の形にかけるとする。即ち

$$G = G_{12} e^{-t/\lambda_{12}} \quad (37)$$

ここに G_{12} , λ_{12} は平均の弾性率及び緩和時間であるがその平均の仕方が問題である。ところが λ はエントロピー項 $\ln A$ と緩和の活性化エネルギー E とすると

$$\lambda_{12} = A_{12} e^{E_{12}/RT} \quad (38)$$

となりこの $\ln A_{12}$, E_{12} には数平均乃至セグメント平均が充分考へられる。(S はセグメント量), 即ち

$$\ln A_{12} = -\frac{W_1}{S_1} \ln A_1 + \frac{W_2}{S_2} \ln A_2 \quad (39)$$

$$E_{12} = -\frac{W_1}{S_1} E_1 + \frac{W_2}{S_2} E_2 \quad (40)$$

この様になると (37) 式は次の様になる。

$$\ln \ln(G_{12}/G) = \ln(t/A_{12}) + E_{12}/RT \quad (41)$$

この式に色々な補正を加える必要は理論的にも考えられたが (41) 式のまゝでも大体実験と合う事が判つた。この関係より弾性の温度係数 $d \log G/dT$ と可塑剤の関係又 $\log G$, その変曲点の関係, 又 $\log G$ が可塑剤と共に直線的に下る事等が大体説明出来る様に思われるので目下検討中である。

粘弾性流れは分子のすべりが充分でないため高分子のバネが伸びるので粘性に依る分子のからみ合つてゐる点を網目と考えれば一種の網状構造体とも云えるが, からみ合ひや粘性は温度, 衝撃により変るのでその様子は違つてくる。化学的の架橋はこれらに左右されないから加硫ゴムの弾性の温度係数は小さくこの点は加硫の方が優れてゐると云へる。最後に凍結体乃至ガラス体であるがこれは低温になり粘度或いは緩和時間が著しく高まり一定の粘度に達するとすべての高分子及び低分子のすべりはとまつたものと考えられ弾性率は固体又は液体に非常に速に衝撃を與へた時得られる瞬間弾性率 10^{11}dyn/cm^2 位の値になる。そして粘性変形を殆んどせず大部分弾性変形をするからもし振巾の大きい衝撃をこのガラス体に與えると弾性限界よりはづれ破壊する。これが脆化点 (Brittle Point) であつてこれは体積収縮の測定より得られる凍結点と大体一致する事も大体説明がついたがこれは別の機会にのべたい。又凍結体の弾性についても研究中である。

文 献

- 1) Carothers, Trans. Faraday Soc., **32**, 39 (1936).
- 2) Flory, J. Amer. Chem. Soc., **58**, 1877 (1936).
- 3) Flory, Chem. Reviews, **39**, 137 (1940).
- 4) 古川, 工業化学会, 昭和22年年会講演
- 5) Flory, Chem. Reviews, **35**, 51 (1944).
- 6) 久保亮五, ゴム弾性, 河出書房, (1947)
- 7) Bardwell, Rubber World, **118**, 509 (1948).
- 8) 古川, ゴム協, **22**, 22, (1949)
- 9) 古川, 本誌, 昭和24年, 129
- 10) Flory, Chem. Reviews, **35**, 51 (1944).
- 11) 古川, 西田, ゴム協, **22**, 30 (1949)
- 12) 古川, 越智, 日本化学会 昭和23年年会講演
- 13) 西田, 古川, 高分子化学協会, 昭和24年秋講演
- 14) 神原, ゴム協, 昭和25年
- 15) 大北, 高分子化学 **6**, 234 (1949)
- 16) 古川, 高分子化学, **6**, 265 (1949)
- 17) Cohan, Rubber Chem. Tech., **21** (1948), 667.
- 18) 古川, 未発表
- 19) Alfrey et al J. Colloid. Sci., **4**, 211 (1949).
- 20) Flory, J. Chem. Phys., **17**, 223 (1949).
- 21) Boyer, Spencer, J. Polymer Sci. **2**, 157 (1947).

(1950年2月28日受理)